

国内首套 CLG 两步法针状焦技术应用

张 晖 (山东海科化工有限公司, 山东 东营 257000)

摘 要: 针状焦是一种重要碳材料, 应用于短流程炼钢行业和锂电池行业。国内针状焦产能近年来产能增长较快, 但产品质量与国内先进水平仍差距明显。山东亿维新材料公司自 2017 年开始, 与拥有国际先进水平针状焦技术的美国 CLG 公司合作进行了适应中国原料的技术研发, 采用两步法的针状焦工业装置将于 2021 年建成。

关键词: 针状焦; 两步法; 首套

1 背景介绍

针状焦是一种优质炭素材料, 因粉碎后呈细长的针状颗粒而得名。针状焦外观具有金属光泽、内部具有层状结构, 它取向性好, 导电、导热性能好, 因此是制造炼钢用超高功率石墨电极的主要原料。由于大规格超高功率石墨电极必须有良好的物理机械性能(电阻率低、体积密度大、热膨胀系数小、抗热震性能好), 普通石油焦无法满足要求, 只有以针状焦为原料生产的石墨电极才能达到超高功率电炉冶炼工艺的要求。针状焦按其原料的不同成分又分为石油系针状焦和煤系针状焦两种。以精制的煤焦油沥青和石油渣油为原料经延迟焦化和提纯制得的层状结构明显的各向异性焦炭分别叫做煤系针状焦和石油系针状焦。两种针状焦均可用于制造大规格超高功率石墨电极。

美国在上世纪 50 年代后期开发和掌握了石油针状焦的生产技术, 但后来由于石油加工趋向催化、裂化等轻质化深加工方向发展, 致使石油系针状焦原料大幅减少, 加之 70 年代两次石油危机影响, 更使人们认识到原料供应的不稳定。上世纪 70 年代日本等国生产超高功率石墨电极的知名企业, 在应用石油针状焦的同时, 开始致力于煤系针状焦技术的开发和应用。1979 年, 日本煤系针状焦已实现工业化规模生产, 形成油系和煤系共存的局面。目前, 全球针状焦年产能大约 100 多万 t, 集中在美国、日本和英国等。

近年来, 国内企业通过自主研发及消化吸收国外先进技术, 在近十年的生产实践中, 经过对生产技术及设备的不断改进, 有了长足进步。

在针状焦需求方面, 随着我国环保监管力度加大及钢铁工业供给侧结构改革, 钢铁行业集中清理中频炉炼钢, 电弧炉炼钢工艺得到快速发展, 石墨电极作为电弧炉炼钢必备品, 需求大增, 带动原材料针状焦需求增长。另外, 随着新能源汽车的快速发展, 汽车用锂电池需求量快速增加, 针状焦作为锂电池负极的原料, 需求量激增。这两个领域对于针状焦的需求十分强劲。

催化油浆是炼油企业二次加工核心装置——催化裂化的副产品, 通过对油浆组成的分析可以看出, 催化油浆中饱和烃大致占 40~60%, 三环以上的芳烃大致占 40~50%。如果将二者分开, 则饱和烃是催化裂化的理想原料, 它的价值与催化橡胶软化剂的价值相当; 而芳香烃组分则是重要的化工原料, 可以用来生产橡胶油或者针状焦等。

2 针状焦项目建设的目的及意义

2.1 突破我国炭素产业发展的资源瓶颈

近年来, 炭素制品市场的供需情况出现了新的变化, 高端产品如超高功率、高功率石墨电极等均呈现供不应求

的局面。出现上述局面的原因有四个方面: ①超高功率、高功率石墨电极是电炉炼钢过程中的必须消耗品, 其主要原料是油系或煤系针状焦, 而针状焦主要依赖进口; ②近年来, 随着原油深加工技术的发展, 国际上以石油渣油为原料的针状焦生产企业多数在限产、压产, 甚至停产。国际针状焦产量在减少, 资源不足; ③针状焦在国内外都属于稀缺产品, 由于市场供需不平衡, 我国针状焦缺口较大。使各类炭素企业的生产成本大幅上升, 加之有的企业流动资金紧张, 无法及时购进针状焦, 因此, 无法满足高端产品生产需求; ④由于环保监管力度加大, 焦炭限产, 焦油产量减少, 造成煤系针状焦的原料沥青供应不足, 直接影响煤系针状焦的供应量。

2.2 市场需求迫切

目前, 国内针状焦市场供需不平衡, 处于明显供不应求的状态。目前针状焦下游市场主要以石墨电极与负极材料为主, 石墨阳极仅占很小比例, 但全部国外大多使用高端针状焦(目前国内仅有一家炭素企业使用该原料生产)。截止目前中国石墨电极企业约 100 家左右(生产超高功率与高功率企业约 50 家左右), 负极企业约 50 家左右。

2.2.1 2019 年石墨电极市场情况

2019 年石墨电极产量为 119 万 t, 超高功率石墨电极达到 61.6 万 t, 占比 51.8, 其中年产能在 3 万 t 以上的企业为 9 家, 占比 50%, 具备生产超高功率 700mm 石墨电极企业有 14 家。2019 年石墨电极用针状焦约 35.6 万 t, 油系针状焦占比 59.27%。

2.2.2 2019 年负极材料市场情况分析

2019 年国内负极材料产量为 35.76 万 t, 同比增长 38.78%, 行业格局更加固化。其中行业前四名出货量均突破 4 万 t; 第五—七名出货量突破 1.5 万 t。行业 Top7 产量占比高达 75% 以上。2019 年负极材料用针状焦约 35 万 t, 油系针状焦占比 51.43%。根据数据统计显示, 2019 年中国锂电负极材料行业主要针状焦消费企业依然是第一、第二梯队的负极厂家, 6 家负极材料厂家针状焦使用量占总量的 91%。

2.2.3 针状焦市场分析

2019 年针状焦总产量 44.5 万 t, 其中煤系产量 25 万 t, 油系 19.5 万 t。煤系针状焦—下游用量: 负极占 60%, 电极占 40%。油系针状焦—下游用量: 负极占 33.3%, 电极占 66.67%。2019 年国内针状焦总进口量约为 26.1 万 t, 其中煤系进口量为 6.5 万 t, 油系进口量为 19.6 万 t。从进口格局来看, 煤系针状焦 70% 来自韩国, 30% 来自日本; 油系针状焦 79.08% 来自英国, 4.08% 来自日本。从下游需求来

看,进口煤系主要用于石墨电极,用量占比高达 69.23%;进口油系主要用于锂电负极,用量占比在 58.67%。出口方面,以油系针状焦出口为主,2019 年总出口量为 3.5 万 t,主要出口至印度、俄罗斯、日本等国家,其中俄罗斯出口量占 90%。

3 国内首套 CLG 两步法针状焦装置的技术优势

山东亿维新材料有限责任公司是山东海科控股集团的子公司,该公司于 2017 年启动与美国 CLG 公司的联合技术研发。CLG 是全球研发针状焦技术最早,技术最成熟的技术商,其技术发展路径如图 1 所示:

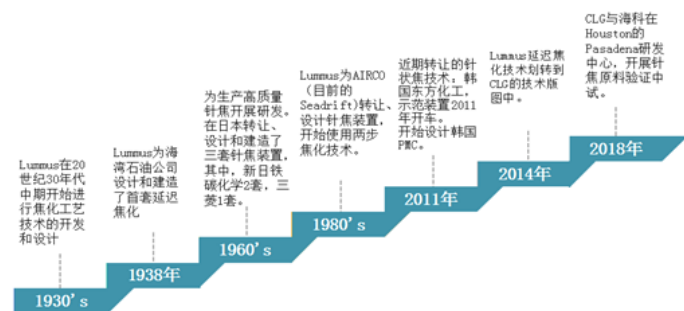


图 1 针状焦技术发展史

国外多家针状焦企业技术源自 CLG (如表 1 所示),市场已验证 CLG 针状焦技术先进、成熟。

CLG 针状焦已发展至二代技术即两步法工艺技术,即山东亿维新材料有限责任公司采用的两步法工艺。两步法

的工艺过程即技术优势为:第一步:在特定的温度、压力条件下进行,完成原料到中间相的反应。中间相质量精准可控,利于最终产品的质量稳定性。第二步:在特定的温度、压力条件下进行,完成焦化反应,增加产品强度,产品指标满足高端产品质量要求。

表 1 CLG 技术国外应用列表

企业名称	产能 (万 t/a)	技术来源
日本新日化 C-CHEM	12	CLG 一代技术
日本三菱化学	6	CLG 一代技术
韩国 PMC	6	CLG 一代技术
美国海波 Seadrift	14	CLG 二代技术
韩国东方化学 OCI 示范装置	0.1	CLG 二代技术

综合效果:与第一代技术相比,第二代两步法技术使得各个反应阶段的反应速率可以精准化、智能化控制,有利于提高产品质量及保障品质稳定性。

4 总结

山东亿维新材料有限责任公司的 15 万 t/a 针状焦项目计划将于 2021 年下半年建成投产,届时将成为国内首套产品指标达到国际先进水平的针状焦装置,将弥补国内高端针状焦市场的空白,为推动钢铁行业的节能环保进程、推动新能源汽车产业发展提供有力支撑。

(上接第 119 页)上,解压缩安装包并进行安装;②打开软件选择 COM 口,点击开始监控运行软件;③观察软件显示是否与系统主机上的 LCD 显示屏的显示一致。

4 使用效果

系统设有多个数据通道,一台系统主机同时可以监控 32 台安全阀。上位机软件输出声光报警,提示起跳安全阀的具体位置,为输气站工作人员能及时发现、处置安全阀泄放事件,及时作出相应的工艺调节、减少天然气大量泄放造成的经济损失。

4.1 软件测试

在不同的操作系统下进行软件运行情况测试,测试结果均为正常。连续运行 72h 未发现运行报误情况。同时数据读取稳定与硬件数据始终保持一致,监测误差率为 0%。

4.2 硬件测试

通过对 10 个监测点进行监测,观察硬件运行情况。硬件运行正常,连续工作 72h 未发现故障和设备过热情况。所读取的数据与实际相符,监测率达到了 100%。

4.3 效益评估

4.3.1 成本

①实地考察及安装费用:2000 元;②资料费用:1000 元;③装置材料费:8000 元;④装置制作费:2000 元。
共计:13000 元。

4.3.2 效益

系统投入使用后,值班人员能实时监控安全阀状态,安全阀起跳后在 5-10min 内可以完成流程处理工作。

表 2 每次起跳 10min 直接经济损失统计表

场站	安全阀起跳次数	起跳时间 (min)	泄放量 (m ³)	直接经济损失(元)	合计(元)
齐鲁站	4	40	912	2554	39732
临淄末站	2	20	416	1165	
周村站	4	40	1274	3567	
安平站	5	50	1658	4642	
齐河站	6	60	2906	8136	
南乐站	2	20	1180	3304	
清丰站	3	30	1153	3328	
安阳站	4	40	1435	4018	
佳县站	3	30	1052	2945	
平遥站	5	50	2169	6073	

注:

泄放量计算公式:

$$Q_{放}=231.5 \frac{D^2 p}{\sqrt{d}} \cdot \frac{T}{24}$$

天然气按最新市场公布价格:3950 元/t,即 2.8 元/m³。

效益=272087-13000-39732=219355 元/a。

5 结论

系统投用后,值班人通过系统能够及时发现安全阀起跳情况,可以在 5-10min 内对起跳事件进行处理,避免因过量排放带来经济损失。同时也避免了因为过量排放带来的巨大隐患,为输气安全生产提供保障。该系统可以推广至中原局及所有安全阀安装数量较多、生产现场节流噪音较大的大中型输气场站。

参考文献:

[1] 王凯全. 石油化工安全概论 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2005.